

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-352869  
(P2002-352869A)

(43)公開日 平成14年12月6日(2002.12.6)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2001-160962(P2001-160962)

(22)出願日 平成13年5月29日(2001.5.29)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72)発明者 樋口 和夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

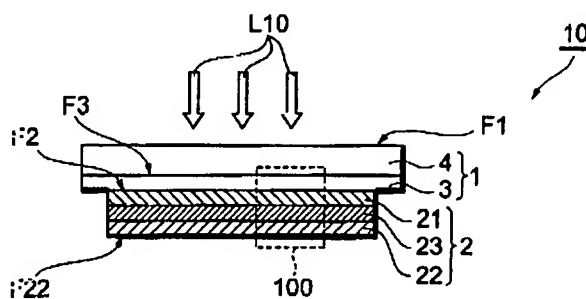
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池

(57)【要約】

【課題】 優れた光電変換効率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】 光電極10は、受光面F2を有する半導体電極2と、受光面F2上に隣接して配置された透明電極1とを有する。そして、半導体電極2は複数の層から構成されており、複数の層の各層は酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜からなり、各層における増感色素についての多孔質膜の単位体積当たりの色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層21から透明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の層22にかけて減少していることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、  
前記半導体電極が色素を含む複数の層から構成されており、  
前記複数の層の各層は酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜からなり、  
前記各層における前記多孔質膜の単位体積当たりの色素吸着密度が、前記透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層から前記透明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の層にかけて減少していること、を特徴とする光電極。

【請求項2】 前記最内部の層における色素吸着密度が  $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$  であり、かつ、  
前記最内部の層における前記色素吸着密度と前記最外部の層における前記色素吸着密度との差が  $1 \times 10^{-14} \sim 9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$  であること、を特徴とする請求項1に記載の光電極。

【請求項3】 前記各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が前記最内部の層から前記最外部の層にかけて減少していること、を特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項4】 前記最内部の層における前記酸化物半導体の比表面積の平均値が  $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、かつ、  
前記最内部の層における前記酸化物半導体の比表面積の平均値と前記最外部の層における前記酸化物半導体の比表面積の平均値との差が  $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$  であること、を特徴とする請求項3に記載の光電極。

【請求項5】 受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、前記半導体電極と前記対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、  
前記光電極が請求項1～4の何れかに記載の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球温暖化やエネルギー問題に対する関心の高まりとともに太陽電池の様々な開発が進められている。その太陽電池の中でも、色素増感型太陽電池は使用する材料が安価であること、比較的シンプルなプロセスで製造できること等からその実用化が期待されている。

【0003】 従来の色素増感型太陽電池においては、半導体電極に含有される増感色素の吸収係数が小さいことか

ら、赤外～近赤外の波長領域の光は半導体電極に入射しても当該半導体電極内において十分に吸収されずに透過してしまい、光電変換反応の進行に寄与していなかった。

【0004】 そのため、色素増感型太陽電池の実用化に向けて、光電極における光電変換効率を向上させ、電池のエネルギー変換効率を向上させるための様々な検討が行われている。なお、色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ (%)は、下記式(1)で表される。また、下記式(1)中、 $P_0$ は入射光強度 [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]、 $V_{oc}$ は開放電圧[V]、 $I_{sc}$ は短絡電流密度 [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]、 $F.F.$ は曲線因子(Fill Factor)を示す。

$$\eta = 100 \times (V_{oc} \times I_{sc} \times F.F.) / P_0 \dots (1)$$

【0005】 上記の検討としては、例えば、特開平10-255863号公報には、平均粒径が例えば80nm以下である小さな半導体粒子を構成材料とする半導体電極(光吸収粒子層)の電解質溶液に接する側の面上に、平均粒径が例えば200～500nmである大きな半導体粒子を構成材料とする層(光反射粒子層)を設けて光電極を構成し、当該半導体電極に入射する入射光を散乱させることにより、その吸収効率を向上させることを意図した色素増感型太陽電池が提案されている。

【0006】 また、特開2000-106222号公報には、半導体電極内に粒径の大きな半導体粒子(平均粒径; 10～300nm)と、粒径の小さな半導体粒子(平均粒径; 10nm以下)とを混在させて当該半導体電極に入射する入射光を散乱させることにより、その吸収効率を向上させることを意図した色素増感型太陽電池が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らは、上記の特開平10-255863号公報の光電極を備えた色素増感型太陽電池及び特開2000-106222号公報に記載の光電極を備えた色素増感型太陽電池のいずれであっても、光電極を構成する半導体電極において十分な入射光の吸収効率を得られておらず、電池として十分なエネルギー変換効率を得ることができず未だ不十分であるということを見出した。

【0008】 すなわち、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池は、いずれにおいても大きな半導体結晶粒子による光散乱の結果、大きな半導体粒子がない場合に比べて半導体電極内を通過する光路長は長くなり光の利用率は増加するが、あくまで散乱現象を利用しているため、一部はどうしても半導体電極を通過してしまうという問題があった。

【0009】 特に、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池のように、半導体電極に球形の大きな半導体粒子が混入されていると、半導体電極において吸収されずに透過してしまう入射光の割合が大きくなり、その結果、半導体電極内での光の閉じ込め効果が小さくなり、

入射光吸収効率が小さくなっていた。また、大きな半導体結晶粒子が多くなると、色素が吸着する半導体表面の総表面積が減って光吸収率が減少してしまい、かえってエネルギー変換効率が低下してしまうという問題もあった。

【0010】更に、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池はいずれにおいても半導体電極中に形成される細孔の大きさが小さく、増感色素を半導体電極中に吸着させる際に該電極内部にまで十分に吸着させることが困難であり、また時間がかかっていた。更に、半導体電極中に形成される細孔の大きさが小さいため、電池の発電中において反応物質の効率のよい供給を行なうことが困難であり、反応物質の拡散律速に基づく抵抗成分（過電圧成分）が大きくなり、光電変換効率が低下してしまうという問題があった。

【0011】また、従来の色素増感型太陽電池は、光電極を構成する半導体電極において、発電中の漏れ電流の発生を十分に防止できていなかった。大きな漏れ電流の発生は式（1）中の電池の開放電圧 $V_{oc}$ の大きな低下を招くので、漏れ電流の発生を十分に抑制できなければ、高いエネルギー変換効率を有する電池を構成することができなくなる。

【0012】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、優れた光電変換効率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、光電極を構成する半導体電極を少なくとも複数の層からなる構成とし、各層における色素吸着密度を、透明電極に最も近い位置に配置される層から透明電極に対して最も遠い位置に配置される層にかけて減少させること、及び／又は、各層における酸化物半導体の比表面積を透明電極に最も近い位置に配置される層から透明電極に対して最も遠い位置に配置される層にかけて減少させることにより、光電変換反応を効率よく進行させることが可能な電極構造を構築できることを見出し、本発明に到達した。

【0014】すなわち、本発明は、受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、半導体電極が色素を含む複数の層から構成されており、複数の層の各層は酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜からなり、各層における多孔質膜の単位体積当たりの色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層から透明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の層にかけて減少していること、を特徴とする光電極を提供する。

【0015】本発明の光電極は、半導体電極中の色素吸着密度が半導体電極の受光面から半導体電極の電解質に接することになる面（以下、裏面という）にかけた半導

体の厚み方向に沿って徐々に減少させた構造を有しているので、半導体電極内でも透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を行うことができる。そのため、半導体電極内において、光電変換反応により生成した酸化物半導体中を透明電極に向けて移動する電子の損失量を効率よく低減することができる。すなわち、電子の伝導抵抗成分を低減できるとともに、酸化物半導体粒子の表面において電子が $I_3^-$ （実質的には $I_2$ ）と反応し $I^-$ を生成する反応の発生（漏れ電流の発生）の頻度を低減させることができる。これにより、優れた光電変換効率を得ることができる。

【0016】ここで、本発明において、「各層における色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層から透明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の層にかけて減少している」状態とは、一端に位置する最内部の層の色素吸着密度が他端に位置する最外部の層の色素吸着密度よりも最終的に小さくなっており、複数の層を全体としてみた場合に各層の色素吸着密度が最内部の層から最外部の層にかけて概略的に減少している状態を示す。

【0017】例えば、最内部の層から最外部の層にかけて色素吸着密度が単調に減少している状態であってもよい。また、例えば、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の色素吸着密度が同じ値をとる状態であってもよい。更に、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の色素吸着密度を比較した場合、最外部の層の側に位置する層の色素吸着密度が最内部の層の側に位置する層の色素吸着密度よりも大きい場合があってもよい。ただし、半導体電極における光電変換反応をより効率よく進行させる観点から、最内部の層から最外部の層にかけて色素吸着密度が単調に減少している状態、又は、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の色素吸着密度が同じ値をとる状態が好ましい。

【0018】また、本発明の光電極においては、最内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$ であり、かつ、最内部の層における色素吸着密度と最外部の層における色素吸着密度との差が $1 \times 10^{-14} \sim 9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ であることが好ましい。これにより、半導体電極内における光電変換効率をより精密に向上させることができる。

【0019】ここで、最内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-13} \text{ mol/cm}^3$ 未満であると、電極内の増感色素量が減少するおそれがある。一方、最内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$ を超えると、入射光は吸収されるものの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。また、最内部の層における色素吸着密度と最外部の層における色素吸着密度との差が $1 \times 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$ 未満であると、透

明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電池特性が低下するおそれがある。一方、この差が $9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ を超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

【0020】そして、上記と同様の観点から、最内部の層における色素吸着密度は $2 \times 10^{-13} \sim 5 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ であることがより好ましく、 $4 \times 10^{-13} \sim 2 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ であることが更に好ましい。また、最内部の層における色素吸着密度と最外部の層における色素吸着密度との差は $5 \times 10^{-14} \sim 4.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-13} \sim 1.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ であることが更に好ましい。

【0021】更に、本発明の光電極においては、各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が最内部の層から最外部の層にかけて減少していることが好ましい。各層における酸化物半導体の比表面積の平均値を上記の条件を満たすように調節することは、各層における色素吸着密度を最内部の層から最外部の層にかけて減少させるための手法の一つであり、この場合には、半導体電極内の透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を行うとともに、半導体電極内の透明電極から遠い領域において漏れ電流の発生をより確実に低減することができる。

【0022】ここで、本発明において、「各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が最内部の層から最外部の層にかけて減少している」状態とは、前述の各層における色素吸着密度の場合と同様に、一端に位置する最外部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値が他端に位置する最内部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値よりも最終的に小さくなっており、複数の層を全体としてみた場合に各層の酸化物半導体の比表面積の平均値が最内部の層から最外部の層にかけて概略的に減少している状態を示す。

【0023】この場合にも、例えば、最内部の層から最外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値が単調に減少している状態であってもよい。また、例えば、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値が同じ値をとる状態であってもよい。更に、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値を比較した場合、最外部の層の側に位置する層の酸化物半導体の比表面積の平均値が最内部の層の側に位置する層の酸化物半導体の比表面積の平均値よりも大きい場合があってもよい。ただし、半導体電極における光電変換反応をより効率よく進行させる観点から、最内部の層から最外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値が単調に減少している状態、又は、最内部の層と最外部の層と

の間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値が同じ値をとる状態が好ましい。

【0024】また、この場合、最内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ、最内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と最外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差が $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これにより、半導体電極内における光電変換効率をより精密に向上させることができる。

【0025】ここで、最内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、電極内の増感色素量が減少するおそれがある。一方、最内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると入射光は吸収されるものの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。また、最内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と最外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、透明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電池特性が低下するおそれがある。一方、この差が $480 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

【0026】そして、上記と同様の観点から、最外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値は $10 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。また、最外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と最内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差は $5 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく $10 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。

【0027】なお、本発明の光電極において、半導体電極を構成する各層の色素吸着密度を前述の条件を満たすように調節する方法としては、各層における酸化物半導体の比表面積の平均値をそれぞれ上記の条件を満たすように調節することの他に、各層の空隙率を調節して空隙率を透明電極に最も近い最内部の層から最も遠い最外部の層にかけて大きくしていく方法と、各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値を色素吸着密度の条件を満たすように調節する方法とがある。

【0028】また、本発明は、受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導体電極と対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、光電極が前述した本発明の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池を提供する。このように、前述した本発明の光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の光電極及び色素増感型太陽電池の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0030】図1は、本発明の光電極の好適な一実施形態を示す模式断面図である。また、図2は、図1に示した領域100の部分の模式拡大断面図である。更に、図3は、図1に示した光電極を備えた色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【0031】図1に示す光電極10は、主として、受光面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極2の受光面F2上に隣接して配置された透明電極1とから構成されている。また、図3に示す色素増感型太陽電池20は、主として、図1に示した光電極10と、対極CEと、スペーサーSにより光電極10と対極CEとの間に形成される空隙に充填された電解質Eとから構成されている。そして、半導体電極2は、受光面F2と反対側の裏面F22において電解質Eと接触している。

【0032】この色素増感型太陽電池20は、透明電極1を透過して半導体電極2に照射される光L10によって半導体電極2内において電子を発生させる。そして、半導体電極2内において発生した電子は、透明電極1に集められて外部に取り出される。

【0033】透明電極1の構成は特に限定されるものではなく、通常の色素増感型太陽電池に搭載される透明電極を使用できる。例えば、図1及び図3の透明電極1は、ガラス基板等の透明基板4の半導体電極2の側に光を透過させるためのいわゆる透明導電膜3をコートした構成を有する。この透明導電膜3としては、液晶パネル等に用いられる透明電極を用いればよい。例えば、フッ素ドーパ $\text{SnO}_2$ コートガラス、ITOコートガラス、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ コートガラス等が挙げられる。また、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造にした金属電極をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよい。

【0034】透明基板4としては、液晶パネル等に用いられる透明基板を用いてよい。具体的には透明なガラス基板、ガラス基板表面を適当に荒らすなどして光の反射を防止したもの、すりガラス状の半透明のガラス基板など光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。なお、光を透過するものであれば材質はガラスでなくともよく、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体などでもよい。

【0035】図1及び図2に示すように、半導体電極2は、酸化半導体粒子で構成される多孔質膜からなる3つの層から構成されている。すなわち、半導体電極2は、透明電極1に最も近い位置に配置される最内部の層21と、透明電極1に対して最も遠い位置に配置される最外部の層22と、最内部の層21と最外部の層22と

の間に配置される内部層23とから構成されている。

【0036】そして、3つの層のそれぞれにおける色素吸着密度を比較すると、各層ごとの色素吸着密度は最内部の層21から最外部の層22にかけて減少している。この光電極10においては、上記の構造を有する半導体電極2を備えることにより、当該半導体電極2内における光電変換効率の向上が図られている。

【0037】ここで、3つの層のそれぞれの構造が上記の色素吸着密度の条件に従って形成されている場合、最内部の層21における色素吸着密度は好ましくは $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$ となるように調節されており、最内部の層21における色素吸着密度と最外部の層22における色素吸着密度との差は好ましくは $1 \times 10^{-14} \sim 9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ となるように調節されている。

【0038】各層ごと色素吸着密度を上記の条件を満たすように調節する方法の一つとしては、各層における酸化半導体の比表面積の平均値を前述のように調節する方法がある。

【0039】ここで、3つの層のそれぞれの色素吸着密度が各層の酸化半導体の比表面積の平均値の条件に従って形成されている場合、最内部の層21における酸化半導体の比表面積の平均値は好ましくは $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ となるように調節されており、最内部の層21における酸化半導体の比表面積の平均値と最外部の層22における酸化半導体の比表面積の平均値との差は好ましくは $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ となるように調節されている。

【0040】そして、各層における酸化半導体の比表面積の平均値を調節する方法としては、各層を構成する酸化半導体粒子の平均粒径を調節する方法がある。ここで、各層を構成する酸化半導体粒子の平均粒径を調節する場合、各層ごとの酸化半導体粒子の平均粒径を最内部の層21から最外部の層22にかけて増加させることにより調節するようにする。

【0041】そして、この場合には、最外部の層22における酸化半導体粒子P3の平均粒径は $50 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $70 \sim 400 \text{ nm}$ であることがより好ましい。また、最外部の層22における酸化半導体粒子P3の平均粒径と最内部の層21における酸化半導体粒子P1の平均粒径との差は $20 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $25 \sim 250 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

【0042】最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径が $50 \text{ nm}$ 未満であると、入射光は吸収されるものの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。一方、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径が $500 \text{ nm}$ を超えると、電極内の増感色素量が減少するおそれがある。また、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径と最内部の層における



酸化物半導体粒子の平均粒径との差が10nm未満であると、透明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電池特性が低下するとなるおそれがある。一方、この差が400nmを超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

【0043】そして、図2は、半導体電極2の各層を構成する酸化物半導体粒子(P1及びP3)の粒径を制御することにより、各層の色素吸着密度を上記の条件を満たすように調節した場合の一例を示している。

【0044】以下、この場合について説明する。図2に示す半導体電極2の最内部の層21は、主として、平均粒径の小さな酸化物半導体粒子P1とこの酸化物半導体粒子P1の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。また、内部層23及び最外部の層22は、主として、酸化物半導体粒子P1と、この酸化物半導体粒子P1よりも平均粒径の大きな酸化物半導体粒子P3と、これら酸化物半導体粒子P1及び酸化物半導体粒子P3の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。

【0045】ここで、酸化物半導体粒子P1の平均粒径は好ましくは5～100nmとなるように調節されている。また、酸化物半導体粒子P3の平均粒径は好ましくは100nmよりも大きくなるように調節されている。そして、最外部の層22における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との含量に対する酸化物半導体粒子P3の配合割合は、内部層23における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との含量に対する酸化物半導体粒子P3の配合割合よりも大きくなるように調節されている。

【0046】その結果、各層ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径は最内部の層21から最外部の層22にかけて増加することになる。そして、更にその結果、各層ごとの色素吸着密度は最内部の層21から最外部の層22にかけて減少することになる。なお、この光電極10の場合には、最内部の層21には、酸化物半導体粒子P3は実質的に含有されていない。

【0047】上記酸化物半導体粒子P1及び酸化物半導体粒子P3は特に限定されるものではなく、公知の酸化物半導体等を使用することができる。酸化物半導体としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等を用いることができる。

【0048】また、半導体電極2の第一の半導体層5及び第二の半導体層6に含有させる増感色素P2は特に限定されるものではなく、可視光領域および/または赤外光領域に吸収を持つ色素であればよい。この増感色素P2としては、金属錯体や有機色素等を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまたはその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及

び亜鉛の錯体(例えばシス-ジシアネート-ビス(2',2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II))等が挙げられる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

【0049】また、半導体電極2の厚みは、3～50μmであることが好ましく、5～30μmであることがより好ましく、6～18μmであることが更に好ましい。半導体電極の厚みが3μm未満となると、色素吸着量が少なくなり光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくなる。一方、半導体電極の厚みが50μmを超えると、電気抵抗が大きくなり半導体に注入されたキャリアの損失量が多くなるとともに、イオン拡散抵抗が増大して、光励起されて半導体への電子注入を果した後の色素に対する $\text{I}^-$ からの電子注入によって $\text{I}_3^-$ の対極への搬出が阻害され、電池の出力特性が低下する傾向が大きくなる。

【0050】また、対極CEは、特に限定されるものではなく、例えば、シリコン太陽電池、液晶パネル等に通常用いられている対極と同じものを用いてよい。例えば、前述の透明電極1と同じ構成を有するものであってもよく、透明電極1と同様の透明導電膜3上にPt等の金属薄膜電極を形成し、金属薄膜電極を電解質Eの側に向けて配置させるものであってもよい。また、透明電極1の透明導電膜3に白金を少量付着させたものであってもよく、白金などの金属薄膜、炭素などの導電性膜などであってもよい。

【0051】更に、電解質Eの組成も光励起され半導体への電子注入を果した後の色素を還元するための酸化還元種を含んでいれば特に限定されないが、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 等の酸化還元種を含むヨウ素系レドックス溶液が好ましく用いられる。具体的には、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 系の電解質はヨウ素のアンモニウム塩あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を混合したものなどを用いることができる。その他、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 系、キノン/ヒドロキノン系などのレドックス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネートなどの電気化学的に不活性な溶媒(およびこれらの混合溶媒)に溶かしたものも使用できる。

【0052】また、スパーサーSの構成材料は特に限定されるものではなく、例えば、シリカビーズ等を用いることができる。

【0053】次に、図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20の製造方法の一例について説明する。

【0054】まず、透明電極1を製造する場合は、ガラス基板等の基板4上に先に述べたフッ素ドーパ $\text{SnO}_2$ 等の透明導電膜3をスプレーコートする等の公知の方法を用いて形成することができる。

【0055】次に、透明電極1の透明導電膜3上に半導体電極2の各層を形成する方法としては、例えば、以下

の方法がある。すなわち、先ず、酸化チタン等の半導体粒子P1を分散させた最内部の層21を形成するための分散液を調製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、または両者の混合溶媒など酸化物半導体粒子P1を分散できるものなら特に限定されない。また、分散液中には必要に応じて界面活性剤、粘度調節剤を加えてもよい。次に、分散液を透明電極1の透明導電膜3上に塗布し、次いで乾燥する。このときの塗布方法としてはバーコート法、印刷法などを用いることができる。

【0056】そして、乾燥した後、空气中、不活性ガス或いは窒素中で加熱、焼成して半導体電極2の最内部の層21（多孔質半導体膜）を形成する。このときの焼成温度は常圧では300～800℃が好ましい。焼成温度が300℃未満であると酸化物半導体粒子P1間の固着、基板への付着力が弱くなり十分な強度がでなくなるおそれがある。焼成温度が800℃を超えると酸化物半導体粒子P1間の固着が進み、半導体電極2（多孔質半導体膜）の表面積が小さくなるおそれがある。

【0057】また、半導体粉末を透明電極1の透明導電膜3上に加圧圧着することで焼成温度を低下させたり、焼成工程を省略することもできる。

【0058】次に、最内部の層21上に内部層23を形成する場合には、例えば、上記の最内部の層21を形成するための分散液に、所定量の酸化物半導体粒子P3を更に添加させた組成を有する分散液を調製する以外は、上述した最内部の層21を形成する方法と同様にして内部層23を形成することができる。更に、内部層23上に最外部の層22を形成する場合にも、例えば、上記の最内部の層21を形成するための分散液に、所定量の酸化物半導体粒子P3を更に添加させた組成を有する分散液を調製する以外は、上述した最内部の層21を形成する方法と同様にして内部層23上に最外部の層22を形成することができる。

【0059】次に、半導体電極2中に浸着法等の公知の方法により増感色素P2を含有させる。増感色素P2は半導体電極2に付着（化学吸着、物理吸着または堆積など）させることにより含有させる。この付着方法は、例えば色素を含む溶液中に半導体電極2を浸漬するなどの方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し還流させるなどして増感色素の吸着、堆積を促進することができる。なお、このとき、色素の他に必要に応じて、銀等の金属やアルミナ等の金属酸化物を半導体電極2中に含有させてもよい。各層を形成し増感色素を吸着させる工程を色素溶液の濃度や溶媒を変える等して繰り返すことで電極の各層の色素吸着密度を調節することもできる。

【0060】なお、半導体電極2内に含まれる光電変換反応を阻害する不純物を除去する表面酸化処理を、各層それぞれの形成時毎、或いは、各層全てを形成した時などに公知の方法により適宜施してもよい。

【0061】また、透明電極1の透明導電膜3上に半導体電極2を形成する他の方法としては、以下の方法がある。すなわち、透明電極1の透明導電膜3上にTiO<sub>2</sub>等の半導体を膜状に蒸着させる方法を用いてもよい。透明導電膜3上に半導体を膜状に蒸着させる方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタ蒸着、クラスティオンビーム蒸着等の物理蒸着法を用いてもよく、酸素等の反応性ガス中で金属等を蒸発させ、反応生成物を透明導電膜3上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。更に、反応ガスの流れを制御する等してCVD等の化学蒸着法を用いることもできる。

【0062】このようにして光電極10を作製した後は、公知の方法により対極CEを作製し、これと光電極10と、スペーサーSを図1に示すように組み上げて、内部に電解質Eを充填し、色素増感型太陽電池20を完成させる。

【0063】以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0064】例えば、上記の実施形態においては、各層ごとの色素吸着密度を最内部の層21から最外部の層22にかけて減少させる方法として各層ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径を最内部の層21から最外部の層22にかけて増加させることにより調節する方法を採用した場合について説明したが、本発明において、各層ごとの色素吸着密度を最内部の層21から最外部の層22にかけて減少させる具体的な方法は特に限定されない。

【0065】例えば、半導体電極の複数の層の各層に平均粒径の異なる1種類の酸化物半導体粒子を含有させることにより調節してもよく、半導体電極の複数の層の各層毎にそれぞれ平均粒径の異なる少なくとも2種の酸化物半導体粒子を含有させることにより調節してもよく、半導体電極の複数の層の少なくとも1つの層に平均粒径の異なる少なくとも2種の酸化物半導体粒子を含有させることにより調節してもよい。

【0066】具体的には、例えば、図4に示すように、半導体電極2の最内部の層21にも酸化物半導体粒子P3が含まれており、各層における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との含量に対する酸化物半導体粒子P3の配合割合が、最内部の層21から最外部の層22にかけて増加している構成でもよい。

【0067】また、例えば、図5に示すように、半導体電極2の最外部の層22を構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P3のみであり、最内部の層21を構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P1のみであり、内部層23を構成する半導体材料が2種類の酸化物半導体粒子P1及びP3であってもよい。

【0068】更に、例えば、図6に示すように、半導体電極2の最内部の層21を構成する半導体材料が1種類

の酸化物半導体粒子P1のみであり、内部層23を構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P3のみであり、最外部の層22を構成する半導体材料が酸化物半導体粒子P3よりも大きな平均粒径を有する1種類の酸化物半導体粒子P4のみである構成でもよい。

【0069】また、例えば、図7に示すように、半導体電極2の最内部の層21、内部層23及び最外部の層22をそれぞれ構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P1であり、各層をそれぞれ構成する酸化物半導体粒子P1に吸着させる増感色素の吸着量を、最内部の層21から最外部の層22にかけて減少させるように調節した構成でもよい。

【0070】更に、例えば、図8に示すように、半導体電極2の最内部の層21及び内部層23を構成する半導体材料が2種類の酸化物半導体粒子P1とP3であり、最内部の層21と内部層23とにおいて、酸化物半導体粒子P1及びP3の含量に対する酸化物半導体粒子P3の配合割合が最内部の層21から内部層23にかけて増加しており、最外部の層22を構成する半導体材料が酸化物半導体粒子P3よりも大きな平均粒径を有する1種類の酸化物半導体粒子P4のみである構成でもよい。

【0071】例えば、上記の実施形態においては、3層の構造を有する半導体電極を備えた光電極及びこれを備える色素増感型太陽電池について説明したが、本発明の光電極及び色素増感型太陽電池はこれに限定されるものではない。例えば、本発明の光電極は、図9に示す光電極14のように、4層以上の層から構成された半導体電極2を備える構成を有していてもよい。例えば、図7に示す光電極14の半導体電極2は、最内部の層21と最外部の層22と、最内部の層21と最外部の層22との間に配置される内部層23及び24とから構成されている。そして、この場合、半導体電極2の4つの層のそれぞれにおける色素吸着密度が最内部の層21から最外部の層22にかけて減少するように調節されている。また、2層の構造を有する半導体電極（図示せず）を備える構成を有していてもよい。

【0072】また、上記の実施形態においては、半導体電極の各層ごとの色素吸着密度を調節する方法として、各層を構成する酸化物半導体粒子の粒径を調節する方法を用いる場合について説明したが、本発明において、半導体電極の各層ごとと色素吸着密度調節する方法は特に限定されるものではない。

【0073】半導体電極の各層ごとと色素吸着密度調節する方法の他の方法としては、各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値を調節する方法と、各層の空隙率を調節する方法とがある。

【0074】先ず、各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値を調節する方法について説明する。

【0075】各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値を調節する場合、各層ごとの細孔径分布の

最大値のそれぞれにおける細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値を比較すると、各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値は最内部の層21から最外部の層22にかけて増加させるように調節する。

【0076】そして、最外部の層22における細孔径分布の最大値は好ましくは10～1000nmとなるように調節し、最外部の層22における細孔径分布の最大値と最内部の層21における細孔径分布の最大値との差は好ましくは3～990nmとなるように調節する。或いは、最外部の層22における細孔径分布の平均値は好ましくは10～500nmとなるように調節するようにし、最外部の層における細孔径分布の平均値と最内部の層21における細孔径分布の平均値との差は好ましくは3～490nmとなるように調節するようにする。

【0077】最外部の層22における細孔径分布の最大値が10nm未満であると、最外部の層22における単位体積当たりの比表面積が増加し入射光は吸収されるものの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。一方、最外部の層21における細孔径分布の最大値が1000nmを超えると、最外部の層21における単位体積当たりの比表面積が減少し電極内の増感色素量が減少するおそれがある。また、最外部の層22における細孔径分布の最大値と最内部の層22における細孔径分布の最大値との差が3nm未満であると、透明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電池特性が低下するおそれがある。一方、この差が990nmを超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

【0078】そして、上記と同様の観点から、最外部の層22における細孔径分布の最大値は10～500nmであることがより好ましく12～300nmであることが更に好ましい。また、最外部の層22における細孔径分布の最大値と最内部の層21における細孔径分布の最大値との差は3～500nmであることがより好ましく5～300nmであることが更に好ましい。

【0079】一方、前述の各層における細孔径分布の最大値の場合と同様の観点から、最外部の層22における細孔径分布の平均値が10～500nmであり、かつ、最外部の層22における細孔径分布の平均値と最内部の層21における細孔径分布の平均値との差が3～490nmであることが好ましい。これにより、半導体電極内における光電変換効率をより精密に向上させることができる。そして、この場合にも、最外部の層22における細孔径分布の平均値は12～300nmであることがより好ましく12～200nmであることが更に好ましい。また、最外部の層22における細孔径分布の平均値と最内部の層21における細孔径分布の平均値との差は3～300nmであることがより好ましく5～200nmであることが更に好ましい。

【0080】なお、半導体電極の各層の細孔径分布の最



大値或いは細孔径分布の平均値を求めるための細孔径分布曲線は、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、各層を構成する多孔質膜と同様の多孔質材料を液体窒素温度（ $-196^{\circ}\text{C}$ ）に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温線を得る。細孔径分布曲線は、この吸着等温線を用い、Cranston-Inklay法、Dollimore-Heal法、BJH法等の計算法により求めることができる。また、水銀圧入法を用いて、高圧の水銀を試料の細孔内に圧入することにより細孔分布曲線を求めることもできる。

【0081】次に、各層の空隙率を調節する方法について説明する。この方法は、半導体電極の各層作製する際に、各層を形成するための酸化物半導体粒子を含むスラリー又はペースト酸化物半導体粒子以外の物質を所定量混入しておき、これを最終的に除去することにより前述の各層における色素吸着密度の条件を満たす細孔（空隙）を形成する方法であり、各層の空隙率を透明電極に最も近い最内部の層から最も遠い最外部の層にかけて大きくしていく方法である。

【0082】このような細孔を形成する方法としては、より具体的には、例えば、半導体電極を作製する方法として各層の酸化物半導体膜を形成するための酸化物半導体粒子を含むスラリー又はペーストを透明電極等に塗布又は印刷し、その後、乾燥させて更に熱処理する方法を用いる場合に、スラリー又はペースト中に、熱処理により酸化反応等を進行させて除去することができる物質（例えば、ポリエチレングリコール等の有機物）を添加しておき、これを熱処理により除去する方法がある。この場合、熱処理により除去することができる物質の添加量を調節することにより、半導体電極の各層ごとの細孔径分布を制御することができる。

【0083】また、他の細孔を形成する方法として、上述の半導体電極の作製方法を用いる場合に、熱処理により除去することができる物質のかわりに熱処理では除去できない物質を上記のスラリー又はペーストに所定量添加しておき、熱処理した後の半導体電極から除去する方法もある。具体的には、例えば、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどの塩類を上記のスラリー又はペーストに添加しておき、熱処理後に水で塩類を溶出させる方法がある。更に、他の細孔を形成する方法として、上述の半導体電極の作製方法を用いる場合に、酸やアルカリなどにより溶出できる微粒子を所定量添加しておき、熱処理後に該微粒子を除去する方法もある。

【0084】また、他の細孔を形成する方法として、半導体電極を作製した後或いは半導体電極の各層を作製する度ごとに、半導体電極の各層を構成する酸化物半導体の一部を溶解等によって除去する方法もある。この場合の除去方法としては、例えば、酸化剤を含む溶液で酸化

物半導体の一部を溶解させる方法がある。また、酸化剤を含む溶液を用いるかわりに、半導体電極の各層を構成する酸化物半導体の一部を溶液中で電気化学的に溶解させる方法、又は、半導体電極の各層を構成する酸化物半導体の一部を光を照射した溶液中で光電気化学的に溶解させる方法がある。

【0085】このような細孔を形成する方法を用いることにより、例えば、図10に示すように、最内部の層21と最外部の層22とを有する光電極を構成することができる。すなわち、図10に示す半導体電極2の最内部の層21及び最外部の層22は、ともに増感色素P2が吸着した1種類の酸化物半導体粒子P1のみで構成されているが、最内部の層21中の酸化物半導体粒子P1間に形成される空隙部分R21の大きさが、最外部の層22中の酸化物半導体粒子P1間に形成される空隙部分R22の大きさよりも小さくなるように形成されている。ここで、この場合にも半導体電極2は3層以上の構成を有していてもよい。

【0086】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の光電極及び色素増感型太陽電池について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0087】（実施例1）以下に示す手順により、図1に示した光電極10と同様の構成を有する光電極を作製し、更に、この光電極を用いて図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する $5 \times 20 \text{ mm}$ のスケールの色素増感型太陽電池を作製した。

【0088】オートクレーブ内に、Tiを含む化学種（チタンアルコキシド）、イオン交換水、pH調整剤（硝酸、アンモニア等）を入れ、所定の反応条件下において、Tiを含む化学種の加水分解反応を進行させ、次いで、得られる $\text{TiO}_2$ 粒子の結晶化を進行させることにより、平均粒径が $27 \text{ nm}$ の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、以下、P27という）を含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液1という）を調製した。次に、オートクレーブ内における反応条件を変えたこと以外は上記コロイド溶液1と同様の手順により、平均粒径が $128 \text{ nm}$ の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、以下、P128という）を含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液2という）、平均粒径が $112 \text{ nm}$ の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、以下、P112という）を含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液3という）、平均粒径が $198 \text{ nm}$ の $\text{TiO}_2$ 粒子（アナターゼ、以下、P198という）を含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液4という）を調製した。なお、これらのコロイド溶液1～4に含まれる $\text{TiO}_2$ 粒子の平均粒径は、光散乱光度計（大塚電子社製）をもちいて、レーザー光の動的散乱を解析することにより求めた。

【0089】次に、コロイド溶液1～4のそれぞれに対

して溶媒希釈や溶媒除去を施すことにより $\text{TiO}_2$ 粒子の濃度を調整し、更に、セルロース系の粘度調整剤を加えることにより以下に示すペーストを調製した。

【0090】すなわち、コロイド溶液1を使用してP27のみを含むペースト（P27の含有量；12質量%、以下、ペースト1という）、コロイド溶液1及びコロイド溶液4を使用してP27とP198との質量比をP27：P198=7：3としたペースト（以下、ペースト2という）、コロイド溶液1及びコロイド溶液4を使用してP27とP198との質量比をP27：P198=1：1としたペースト（以下、ペースト3という）、コロイド溶液1及びコロイド溶液3を使用してP27とP112との質量比をP27：P112=3：7としたペースト（以下、ペースト4という）、コロイド溶液1及びコロイド溶液3を使用してP27とP112との質量比をP27：P112=1：1としたペースト（以下、ペースト5という）、コロイド溶液2を使用してP128のみを含むペースト（P128の含有量；12質量%、以下、ペースト6という）、コロイド溶液4を使用してP198のみを含むペースト（P198の含有量；12質量%、以下、ペースト7という）、をそれぞれ調製した。

【0091】一方、ガラス基板4（透明導電性ガラス）上にフッ素ドーパされた $\text{SnO}_2$ 導電膜3（膜厚；700nm）を形成した透明電極1（厚さ；1.1mm）を準備した。

【0092】そして、ペースト1を最内部の層21の形成に用い、ペースト2を内部層23の形成に用い、ペースト3を最外部の層22の形成に用いた。すなわち、この $\text{SnO}_2$ 導電膜3上に、上述のペースト1をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、大気中、450℃の条件のもとで30分間焼成した。更に、ペースト2及びペースト3を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、 $\text{SnO}_2$ 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極を形成し、増感色素を含有していない光電極を作製した。

【0093】その後、半導体電極の裏面に色素を以下のようにして吸着させた。まず、増感色素としてルテニウム錯体[cis-Di(thiocyanato)-N,N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)]を用い、これのエタノール溶液（増感色素の濃度； $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ）を調製した。次に、この溶液に半導体電極を浸漬し、80℃の温度条件のもとで20時間放置した。これにより、半導体電極2の内部に増感色素を吸着させた。次に、開放電圧 $V_{oc}$ を向上させるために、ルテニウム錯体吸着後の半導体電極を4-tert-ブチルピリジンのアセトニトリル溶液に15分浸漬した後、25℃に保持した窒素気流中において乾燥させ、光電極12を完成させた。

【0094】なお、この半導体電極について、受光面の

面積； $10 \text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $12 \mu\text{m}$ 、最内部の層21の層厚； $4 \mu\text{m}$ 、内部層23の層厚； $4 \mu\text{m}$ 、最外部の層22の層厚； $4 \mu\text{m}$ であり、最内部の層21内の色素吸着密度； $1.50 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ 、最内部の層21内の酸化物半導体の比表面積の平均値； $83 \text{ m}^2/\text{g}$ 、内部層23内の色素吸着密度； $1.13 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ 、内部層23内の酸化物半導体の比表面積の平均値； $62 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最外部の層22内の色素吸着密度； $1.06 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ 、最外部の層22内の酸化物半導体の比表面積の平均値； $52 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0095】ここで、各層における色素吸着密度は以下の2つの方法を用いて測定した。1つめの色素吸着密度の測定方法は以下の手順により行った。すなわち、膜厚と表面積が既知の各層を構成する酸化物半導体膜に増感色素を吸着させた後、増感色素を溶出させることが可能な所定量の溶液に浸して酸化物半導体膜に吸着した色素を溶出させた。この増感色素の溶液の吸光スペクトルを測定し、この吸光度とあらかじめ求めた増感色素のモル吸光係数から色素濃度を求め、酸化物半導体膜の体積で除すことにより酸化物半導体膜の色素吸着密度を算出した。なお、本発明においては半導体電極は複数の層が積層されて構成されているため、一層ごとに削り落として各層ごとの色素吸着密度を算出した。

【0096】2つめの色素吸着密度の測定方法は以下の手順により行った。すなわち、2次イオン質量分析計を用いて、酸化物半導体膜を透明電極の表面から該表面の法線方向にイオンスパッターしながら、酸化物半導体膜の構成元素と増感色素の構成元素の濃度比を求めることで、各層ごとの色素吸着密度の分布を調べた。酸化物半導体膜の構成元素と増感色素の構成元素の濃度比としてTiとRuとの元素比を求め、更にスパッター速度を求めることで、各層ごとの色素吸着密度を測定した。

【0097】そして、上記の2つの測定方法を適宜組み合わせることで色素吸着密度を求めた。

【0098】また、各層における酸化物半導体の比表面積の平均値は以下のように測定した。すなわち、同一条件で塗布（スクリーン印刷）して更に熱処理した後の半導体電極の各層を構成する多孔質の酸化物半導体膜を削り落として粉末としたものを試料とし、ガス吸着測定装置（Quantachrome社製、「AUTOSORB」）を用いて窒素吸着法によりこの試料に関する等温吸着線を得て、BJH法で計算し求めた。なお、異なる構造の層を積層した場合も各層をダイヤモンド砥石などで平面研削し、各層ごとの粉末を回収して同様に測定・解析して細孔径分布曲線を求め、比表面積の平均値を求めた。

【0099】（実施例2）半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感

型太陽電池を作製した。

【0100】すなわち、実施例1において調製したペースト2を最内部の層21の形成に用い、ペースト3を内部層23の形成に用い、ペースト7を最外部の層22の形成に用いたこと以外は、実施例1と同様手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極を形成した。

【0101】なお、この半導体電極について、受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $12\text{ }\mu\text{m}$ 、最内部の層21の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、内部層23の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、最外部の層22の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ であり、最内部の層21内の色素吸着密度； $1.13\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最内部の層21内の酸化半導体の比表面積の平均値； $62\text{ m}^2/\text{g}$ 、内部層23内の色素吸着密度； $1.06\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、内部層23内の酸化半導体の比表面積の平均値； $62\text{ m}^2/\text{g}$ 、最外部の層22内の色素吸着密度； $0.36\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最外部の層22内の酸化半導体の比表面積の平均値； $20\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0102】（実施例3）半導体電極の製造を以下のように行なったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0103】すなわち、実施例1において調製したペースト4を最内部の層21の形成に用い、ペースト5を内部層23の形成に用い、ペースト6を最外部の層22の形成に用いたこと以外は、実施例1と同様手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極を形成した。

【0104】なお、この半導体電極について、受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $12\text{ }\mu\text{m}$ 、最内部の層21の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、内部層23の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、最外部の層22の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ であり、最内部の層21内の色素吸着密度； $1.20\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最内部の層21内の酸化半導体の比表面積の平均値； $66\text{ m}^2/\text{g}$ 、内部層23内の色素吸着密度； $0.98\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、内部層23内の酸化半導体の比表面積の平均値； $54\text{ m}^2/\text{g}$ 、最外部の層22内の色素吸着密度； $0.42\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最外部の層22内の酸化半導体の比表面積の平均値； $23\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0105】（実施例4）実施例1において調製したコロイド溶液1に8質量%のポリエチレングリコール（平均分子量；20000）を添加したスラリー（以下、スラリー1という）を調製した。同様に、コロイド溶液1に25質量%のポリエチレングリコールを添加したスラリー（以下、スラリー2という）と、40質量%のポリエチレングリコールを添加したスラリー（以下、スラリー3という）を調製した。

【0106】そして、スラリー1をバーコート法で透明電極1上に塗布し、乾燥させた後に $450^\circ\text{C}$ で焼成し最内部の層21を形成した。次に、スラリー2を内部層23の形成に用いるとともに、スラリー3を最外部の層22の形成に用いて最内部の層21の形成と同様の手順により、内部層23と最外部の層22とを形成した。

【0107】そして、実施例1と同様の手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極を形成した。なお、この半導体電極について、受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $12\text{ }\mu\text{m}$ 、最内部の層21の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、内部層23の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、最外部の層22の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ であり、最内部の層21の色素吸着密度； $1.15\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、内部層23の色素吸着密度； $1.02\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最外部の層22の色素吸着密度； $0.95\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最内部の層21の空隙率；51%、内部層23の空隙率；54%、最外部の層22の空隙率；60%であった。

【0108】（実施例5）実施例1において調製したコロイド溶液1とコロイド溶液4を使用してP27：P198＝5：5とした溶液に8質量%のポリエチレングリコール（平均分子量；20000）を添加したスラリー（以下、スラリー4という）を調製した。同様に、上記のコロイド溶液に25質量%のポリエチレングリコールを添加したスラリー（以下、スラリー5という）と、40質量%のポリエチレングリコールを添加したスラリー（以下、スラリー6という）を調製した。

【0109】そして、スラリー4をバーコート法で透明電極1上に塗布し、乾燥させた後に $450^\circ\text{C}$ で焼成し最内部の層21を形成した。次に、スラリー5を内部層23の形成に用いるとともに、スラリー6を最外部の層22の形成に用いて最内部の層21の形成と同様の手順により、内部層23と最外部の層22とを形成した。

【0110】そして、実施例1と同様の手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極を形成した。なお、この半導体電極について、受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $12\text{ }\mu\text{m}$ 、最内部の層21の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、内部層23の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、最外部の層22の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ であり、最内部の層21の色素吸着密度； $1.08\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、内部層23の色素吸着密度； $0.88\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最外部の層22の色素吸着密度； $0.72\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最内部の層21の空隙率；56%、内部層23の空隙率；58%、最外部の層22の空隙率；63%であった。

（実施例6）実施例4において調製したスラリー1をバーコート法で透明電極1上に塗布し、乾燥させた後に $450^\circ\text{C}$ で焼成し最内部の層21を形成した。次に、スラリー3を最外部の層22の形成に用いて最内部の層21の形成と同様の手順により最外部の層22を形成した。

【0111】そして、実施例1と同様の手順により、透明電極1上に図10に示した半導体電極2と同様の構成の半導体電極を形成した。なお、この半導体電極について、受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $8\text{ }\mu\text{ m}$ 、最内部の層21の層厚； $4\text{ }\mu\text{ m}$ 、最外部の層22の層厚； $4\text{ }\mu\text{ m}$ であり、最内部の層21の色素吸着密度； $1.15\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最外部の層22の色素吸着密度； $0.95\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最内部の層21の空隙率；51%、最外部の層22の空隙率；60%であった。

【0112】（実施例7）実施例5において調製したスラリー4をバーコート法で透明電極1上に塗布し、乾燥させた後に $450^\circ\text{C}$ で焼成し最内部の層21を形成した。次に、スラリー6を最外部の層22の形成に用いて最内部の層21の形成と同様の手順により最外部の層22を形成した。

【0113】そして、実施例1と同様の手順により、透明電極1上に図8に示した半導体電極2と同様の構成の半導体電極を形成した。なお、この半導体電極について、受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $8\text{ }\mu\text{ m}$ 、最内部の層21の層厚； $4\text{ }\mu\text{ m}$ 、最外部の層22の層厚； $4\text{ }\mu\text{ m}$ であり、最内部の層21の色素吸着密度； $1.08\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最外部の層22の色素吸着密度； $0.72\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最内部の層21の空隙率；56%、最外部の層22の空隙率；63%であった。

【0114】（比較例1）実施例1において調製したペースト1のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $12\text{ }\mu\text{ m}$ 、層内の色素吸着密度； $1.50\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、層内の酸化半導体の比表面積の平均値； $82\text{ m}^2/\text{g}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、ペースト1の透明電極1上への印刷、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。

【0115】（比較例2）実施例1に用いたペースト2のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $12\text{ }\mu\text{ m}$ 、層内の色素吸着密度； $1.13\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、層内の酸化半導体の比表面積の平均値； $62\text{ m}^2/\text{g}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、ペースト2の透明電極1上への印刷、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。

【0116】（比較例3）半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0117】すなわち、実施例1において調製したペースト7を最内部の層21の形成に用い、ペースト3を内部層23の形成に用い、ペースト2を最外部の層22の

形成に用いたこと以外は、実施例1と同様の手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極を形成した。

【0118】なお、この半導体電極について、受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $12\text{ }\mu\text{ m}$ 、最内部の層21の層厚； $4\text{ }\mu\text{ m}$ 、内部層23の層厚； $4\text{ }\mu\text{ m}$ 、最外部の層22の層厚； $4\text{ }\mu\text{ m}$ であり、最内部の層21内の色素吸着密度； $0.36\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最内部の層21内の酸化半導体の比表面積の平均値； $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、内部層23内の色素吸着密度； $1.06\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、内部層23内の酸化半導体の比表面積の平均値； $52\text{ m}^2/\text{g}$ 、最外部の層22内の色素吸着密度； $1.13\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、最外部の層22内の酸化半導体の比表面積の平均値； $62\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0119】（比較例4）実施例4に用いたスラリー1のみを用いて実施例4と同様の手順により1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $12\text{ }\mu\text{ m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、スラリー1の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。また、この半導体電極について、半導体電極の酸化半導体膜からなる層の色素吸着密度； $1.15\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、空隙率；51%であった。

【0120】（比較例5）実施例5に用いたスラリー4のみを用いて実施例4と同様の手順により1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $12\text{ }\mu\text{ m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、スラリー1の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。また、この半導体電極について、半導体電極の酸化半導体膜からなる層の色素吸着密度； $1.08\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、空隙率；56%であった。

【0121】（比較例6）実施例4に用いたスラリー1のみを用いて実施例4と同様の手順により1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $8\text{ }\mu\text{ m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、スラリー1の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は2回繰り返すことにより行った。また、この半導体電極について、半導体電極の酸化半導体膜からなる層の色素吸着密度； $1.15\times 10^{-12}\text{ mol/cm}^3$ 、空隙率；51%であった。

【0122】（比較例7）実施例5に用いたスラリー4のみを用いて実施例4と同様の手順により1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、半導体電極の厚さ； $8\text{ }\mu\text{ m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作

製した。なお、この場合、スラリー4の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は2回繰り返すことにより行った。また、この半導体電極について、半導体電極の酸化半導体膜からなる層の色素吸着密度； $1.08 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ 、空隙率；56%であった。

【0123】〔電池特性試験〕電池特性試験を行ない、実施例1～実施例7、比較例1～比較例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレータ（ワコム製、商品名；「WXS-85-H型」）を用い、AMフィルター（AM-1.5）を通したキセノンランプから100mW/cm<sup>2</sup>の疑似太陽光を照射することにより行った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、漏れ電流（ $I/mA \cdot cm^{-2}$ ）、開放電圧（ $V_{oc}/V$ ）、短絡電流（ $I_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$ ）、曲線因子（F.F.）及びエネルギー変換効率（ $\eta/\%$ ）を求めた。

【0124】実施例1～実施例7、比較例1～比較例7の各色素増感型太陽電池について得られた電池特性試験の結果を表1に示す。

【0125】

【表1】

	$I_{sc}$ / $mA \cdot cm^{-2}$	$V_{oc}$ / $V$	F.F.	$I$ at 0.6V / $mA \cdot cm^{-2}$	$\eta$ /%
実施例1	14.7	0.71	0.69	0.36	7.20
実施例2	14.5	0.72	0.70	0.30	7.31
実施例3	14.8	0.70	0.68	0.40	7.04
実施例4	14.2	0.71	0.68	0.34	6.85
実施例5	14.1	0.72	0.70	0.28	7.10
実施例6	13.5	0.71	0.72	0.30	6.91
実施例7	13.6	0.72	0.72	0.27	7.03
比較例1	11.7	0.67	0.62	0.56	4.86
比較例2	12.8	0.69	0.62	0.48	5.48
比較例3	12.8	0.68	0.63	0.50	5.48
比較例4	11.3	0.67	0.62	0.57	4.70
比較例5	11.7	0.68	0.64	0.54	5.10
比較例6	10.3	0.69	0.65	0.49	4.60
比較例7	10.8	0.69	0.66	0.48	4.85

【0126】表1に示した結果から明らかなように、実施例1～実施例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ は、それぞれに対応する比較例1～比較例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ よりも高い値を示すことが確認された。

【0127】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、優れた光電変換効率を有する光電極を構成することができる。また、この光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電極の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】図1に示した領域100の部分の模式拡大断面図である。

【図3】図1に示した光電極を備えた色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【図4】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の他の形態を示す模式断面図である。

【図5】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の

更に他の形態を示す模式断面図である。

【図6】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の更に他の形態を示す模式断面図である。

【図7】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の更に他の形態を示す模式断面図である。

【図8】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の更に他の形態を示す模式断面図である。

【図9】図1に示した光電極の他の実施形態を示す模式断面図である。

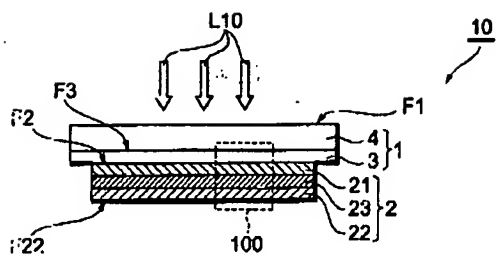
【図10】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の更に他の形態を示す模式断面図である。

【符号の説明】

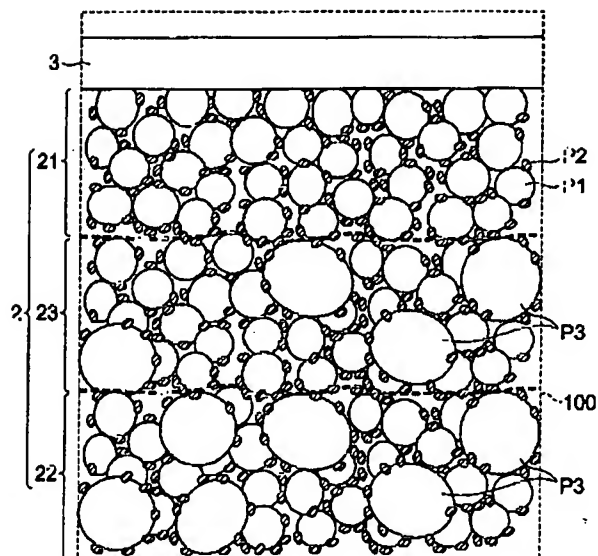
1…透明電極、2…半導体電極、3…透明導電膜、4…基板、10、11、12、13、14…光電極、20…色素増感型太陽電池、21…最内部の層、22…最外部の層、63…内部層、100…光電極10の部分領域、CE…対極、E…電解質、F1、F2、F3、…受光面、F22…半導体電極2の裏面、L10…入射光、P1…酸化半導体粒子、P2…増感色素、P3…酸化半導体粒子、P4…酸化半導体粒子、R21、R22…細孔（空隙）部分、S…スペーサー。



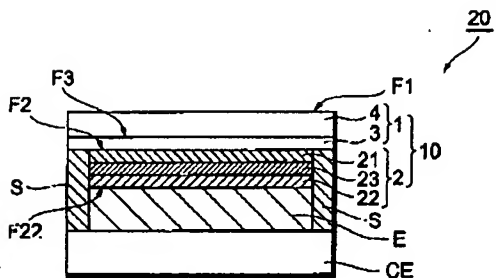
【図1】



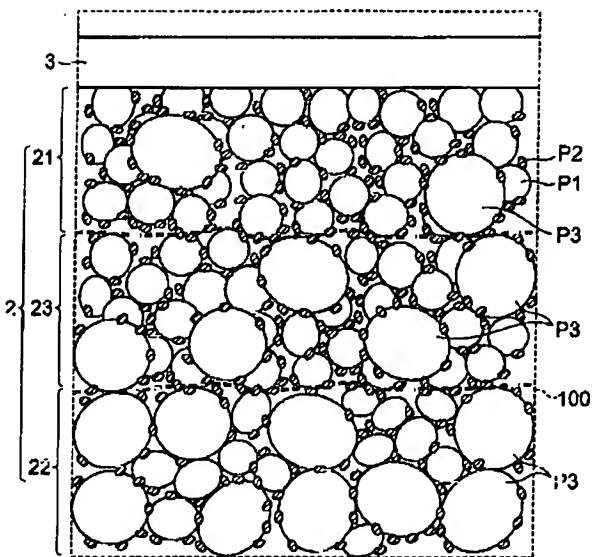
【図2】



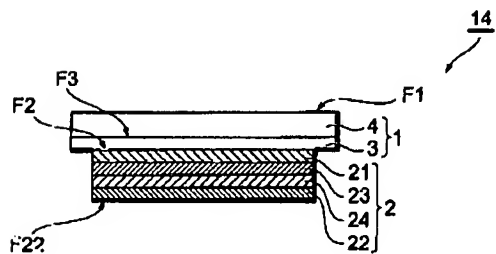
【図3】



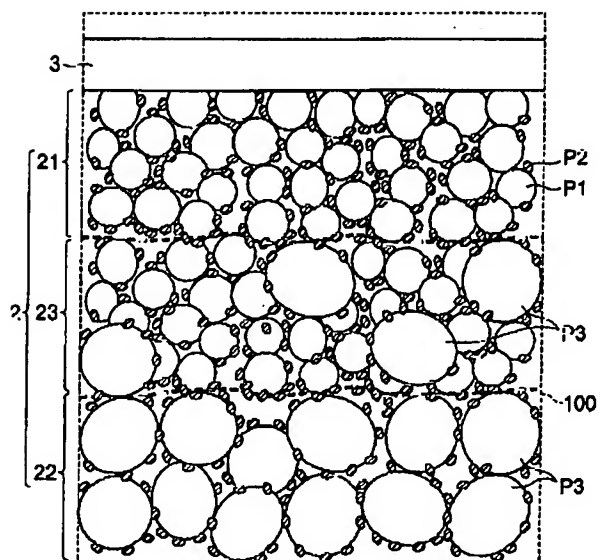
【図4】



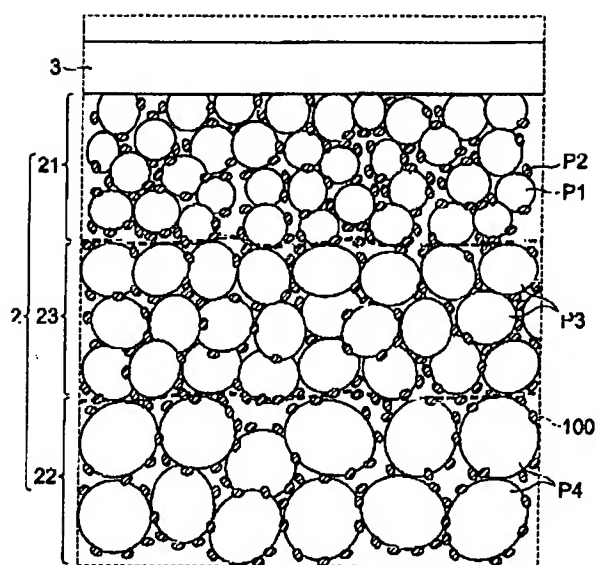
【図9】



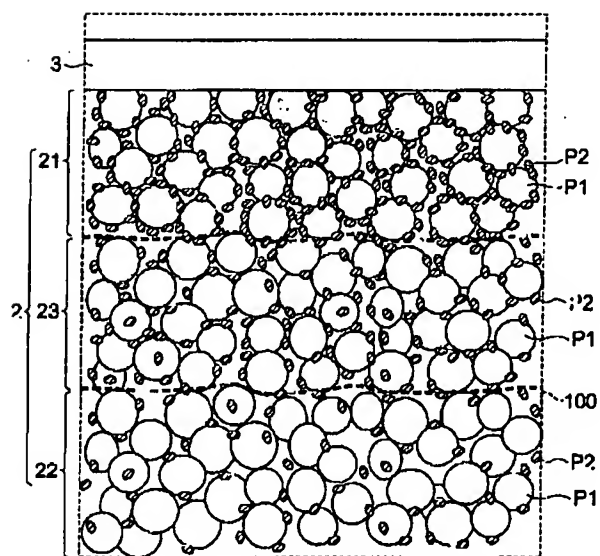
【図5】



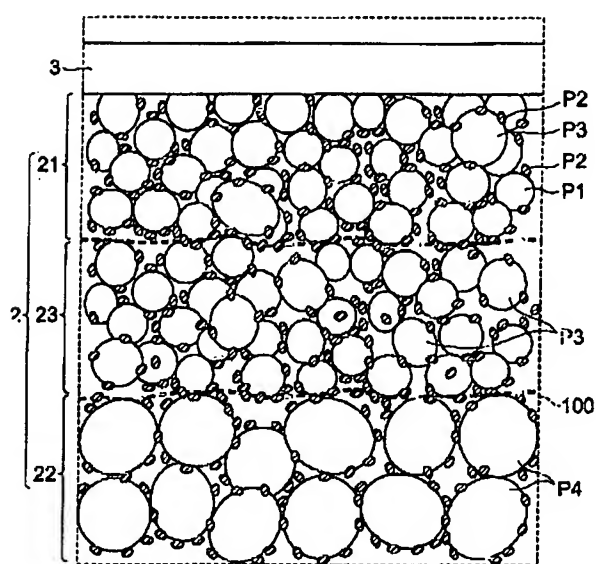
【図6】



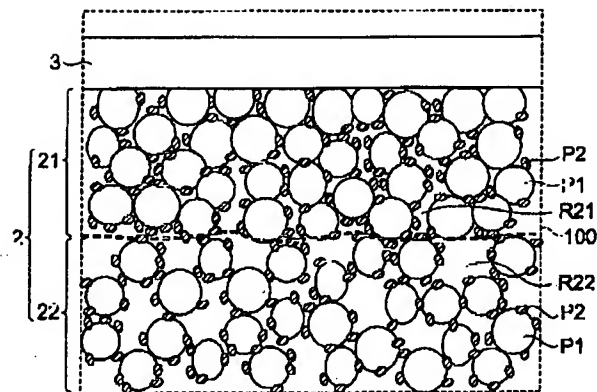
【図7】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 月ヶ瀬 あずさ  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 稲葉 忠司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 東 博純  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 元廣 友美  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 豊田 竜生  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
(72)発明者 中島 淳二  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
(72)発明者 佐野 利行  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
Fターム(参考) 5F051 AA14 FA03 FA30 GA03  
5H032 AA06 AS16 CC11 CC16 EE02  
EE07 EE16 HH02 HH04